

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-200348

(43)Date of publication of application: 19.07.1994

(51)Int.CI.

C22C 23/06

(21)Application number: 04-154206

(71)Applicant: MITSUI MINING & SMELTING

CO LTD

METALLGES AG

(22) Date of filing:

22.05.1992

(72)Inventor: KUBOTA KOHEI

NINOMIYA RYUJI

GUENTER NAITE EBERHARD E SCHMIDT

(54) HIGH STRENGTH MAGNESIUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a general purpose heat resistant lightweight magnesium alloy having room temp. and high temp. strengths more excellent than those of various lanthanoid-contg. magnesium alloys for high temp. use which have been practically used heretofore and suitable for automotive engine parts requiring lightness and heat resistance.

CONSTITUTION: This magnesium ally has a compsn. contg. (A) 0.5 to 5 wt.% lanthanoid, (B) 0.5 to 5 wt.% calcium and (C) either or both of \leq 1.5 wt.% manganese and \leq 1.5 wt.% zirconium, contg. (D) one kind selected from a group composed of 1 to 9.5 wt.% aluminum, 1 to 7.5 wt.% zinc and 0.5 to 4 wt.% silver at request, furthermore contg. (E) at least one kind selected from the group consisting of ≤5.5 wt.% yttrium, ≤1.5 wt.% strontium and ≤10 wt.% scandium at request, and the balance magnesium with inevitable impurities.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2604670

[Date of registration] 29.01.1997

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (b) 0.5 - 5 % of the weight of lanthanoidses, and (**) -- the Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength which are characterized by containing 0.5 - 5 % of the weight of calcium (Ha), 1.5 or less % of the weight of manganese, and 1.5 or less % of the weight of both both [either or], and the remainder consisting of magnesium and an unescapable impurity.

[Claim 2] (b) 1 - 9.5 % of the weight of aluminum, and (**) -- the Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength which are characterized by containing 0.5 - 5 % of the weight of lanthanoidses, 0.5 - 5 % of the weight (Ha) of calcium, and 1.5 or less % of the weight of (d) manganese, and the remainder consisting of magnesium and an unescapable impurity.

[Claim 3] (b) 1 - 7.5 % of the weight of zinc, and (**) -- the Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength which are characterized by containing 0.5 - 5 % of the weight of lanthanoidses, 0.5 - 5 % of the weight (Ha) of calcium, and 1.5 or less % of the weight of (d) manganese, and the remainder consisting of magnesium and an unescapable impurity.

[Claim 4] (b) 0.5 - 4 % of the weight of silver, and (**) -- the Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength which are characterized by containing 0.5 - 5 % of the weight of lanthanoidses, 0.5 - 5 % of the weight (Ha) of calcium, 1.5 or less % of the weight of (d) manganese, and 1.5 or less % of the weight of both both [either or], and the remainder consisting of magnesium and an unescapable impurity.

[Claim 5] The Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength given in any of claims 1-4 they are which contain further at least one sort chosen from the group which consists of 5.5 or less % of the weight of yttriums, 1.5 or less % of the weight of strontium, and 10 or less % of the weight of scandiums.

[Claim 6] Casting and the die-casting components which consist of an alloy given in any of claims 1-5 they are.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the Magnesium alloy which has reinforcement sufficient also at the elevated temperature to about [which is demanded in lightweight-izing of automobile engine components etc. in more detail] 523K about the Magnesium alloy excellent in a room temperature and high temperature strength.
[0002]

[Description of the Prior Art] The request of the improvement in fuel consumption of an automobile becomes strong, and development of the charge for automobiles of lighter weight materials has become asking strongly from the rise of the consciousness of earth environmental protection in recent years.

[0003] In the metallic material by which current utilization is carried out, a Magnesium alloy is a low consistency most and is strongly expected as a future charge for automobiles of lighter weight materials. Current and the Magnesium alloy most generally used are Mg-aluminum-Zn-Mn system alloys (for example, AZ91 alloy =Mg-9aluminum-1Zn-0.5Mn), circumference techniques, such as foundry technique of this alloy, are in a completion phase, and this alloy is first examined in the formation of automobile lightweight. Moreover, the alloy which added the lanthanoids (Ln) with magnesium as a Magnesium alloy for heatproofs is developed. As such an alloy, there are a Mg-Ln-Zr system alloy, a Mg-aluminum-Ln-Zr system alloy (refer to JP,46-6202,A), a Mg-Zn-Ln-Zr system alloy (refer to JP,52-92811,A), and a Mg-Ag-Ln-Zr system alloy (refer to each official report of JP,51-92707,A, JP,51-92708,A, and JP,52-101615,A). Furthermore, the Mg-Y-Nd-Zr system alloy (refer to JP,57-210946,A) is developed.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the above-mentioned Mg-aluminum-Zn-Mn system alloy does not fit the application as which reinforcement falls or more by 393K, and thermal resistance is required also in automobile engine components. Moreover, Zr used as an indispensable component for detailed-izing of the approach which there is an inclination for Ln to incline toward the lower part in a molten metal since Ln is a heavy element in Ln content alloys, such as the above-mentioned heat-resistant Mg-Ln-Zr system, then controls the amount of Ln(s) as much as possible, and cast structure has an unstable addition yield, and since it becomes cost high, the approach of controlling an addition, using the alternative element of Zr is searched for. Furthermore, 4% of the weight or more, since Nd is contained 3% of the weight or more, it is hard to use expensive Y for mass production, such as an automobile, with the above-mentioned Mg-Y-Nd-Zr system alloy developed for the thermal resistance of alloys, such as such a Mg-Ln-Zr system, being inadequate in cost.

[0005] This invention is made in view of the technical problem which such a conventional technique has, and the object of this invention is to offer the new heat-resistant high intensity Magnesium alloy suitable for the charge of automobile engine components lumber as which both thermal resistance and room temperature reinforcement are required.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Since this invention person etc. had effectiveness also in detailedization of cast structure when a room temperature and high temperature strength improved further and were able to control the amount of Ln by replacing with Ln added by the high-temperature-service Magnesium alloy as a result of repeating examination variously, in order to solve the above-mentioned technical problem, and using Ln+calcium, it found out that the amount of Zr could also be controlled. Moreover, a room temperature and high temperature strength reached [improving further and] a header and this invention by adding further at least one sort chosen from the group which consists of Y, Sr, and Sc by request.

[0007] namely, the Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength of this invention -- (**) -- 0.5 - 5 % of the weight of lanthanoidses, and (**) -- 0.5 - 5 % of the weight of calcium (Ha), 1.5 or less % of the weight of manganese, and 1.5 or less % of the weight of both both [either or] are contained, and it is characterized by the remainder consisting of magnesium and an unescapable impurity.

[0008] moreover, the Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength of this invention -- (**) -- 1 - 9.5 % of the weight of aluminum, and (**) -- 0.5 - 5 % of the weight of lanthanoidses, 0.5 - 5 % of the weight (Ha) of calcium, and 1.5 or less % of the weight of (d) manganese are contained, and it is characterized by the remainder consisting of magnesium and an unescapable impurity.

[0009] furthermore, the Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength of this invention -- (**) -- 1 - 7.5 % of the weight of zinc, and (**) -- 0.5 - 5 % of the weight of lanthanoidses, 0.5 - 5 % of the weight (Ha) of calcium, and 1.5 or less % of the weight of (d) manganese are contained, and it is characterized by the remainder consisting of magnesium and an unescapable impurity.

[0010] furthermore, the Magnesium alloy which was excellent in the room temperature and high temperature strength of this invention again -- (**) -- 0.5 - 4 % of the weight of silver, and (**) -- 0.5 - 5 % of the weight of lanthanoidses, 0.5 - 5 % of the weight (Ha) of calcium, 1.5 or less % of the weight of (d) manganese, and 1.5 or less % of the weight of both both [either or] are contained, and it is characterized by the remainder consisting of magnesium and an unescapable impurity.

[0011] The Magnesium alloy excellent in the room temperature and high temperature strength of this invention can contain further at least one sort further chosen from the group which consists of 5.5 or less % of the weight of yttriums, 1.5 or less % of the weight of strontium, and 10 or less % of the weight of scandiums much more preferably.

[0012] Moreover, this invention relates also to casting and the die-casting components which consist of an alloy given in above any they are.

[0013] Although there are Mg system, a Mg-aluminum system, a Mg-Zn system, and a Mg-Ag system as a Magnesium alloy, in the alloy of each system, the addition of aluminum, zinc, or silver is mostly established as an amount dissolution and precipitation strengthening are accepted to be. [0014] In the Magnesium alloy of this invention in the case of adding aluminum, aluminum dissolves with magnesium, shows age-hardening nature, and raises the mechanical property of an alloy. Although the addition effectiveness of aluminum increases with the increment in the addition, less than 1 % of the weight is insufficient, and saturation is reached at 9.5 % of the weight. Furthermore, the elongation of an alloy falls as the addition of aluminum increases. Therefore, in the Magnesium alloy of this invention, in adding aluminum, it makes an aluminum addition into 3 - 7 % of the weight preferably one to 9.5% of the weight.

[0015] In the Magnesium alloy of this invention in the case of adding zinc, zinc is an element effective in improvement in room temperature reinforcement. However, when a zincky addition is less than 1 % of the weight, the reinforcement of a Mg-aluminum system alloy is not filled with the room temperature reinforcement of the alloy, but it is inadequate. Moreover, although room temperature reinforcement improves with the increment in the amount of zincings, when the addition effectiveness reaches saturation at the 7.5 % of the weight of the amounts of zincings and is added exceeding 7.5 % of the weight, the ductility of an alloy will decrease. Therefore, in the Magnesium alloy of this invention, in adding zinc, it makes the amount of zincings into 3 - 7 % of the weight preferably one to 7.5% of the weight.

[0016] In the Magnesium alloy of this invention in the case of adding silver, contributing silver to the thermal resistance of an alloy and the improvement in on the strength is known. However, the addition effectiveness is not attained when a silver addition is less than 0.5 % of the weight.

Although the thermal resistance of an alloy and reinforcement increase with the increment in a silver addition, the effectiveness over buildup of alloy reinforcement is saturated with 4 % of the weight, and even if it adds more than it, buildup of the alloy reinforcement beyond it is not accepted. On the other hand, when it adds exceeding 4 % of the weight, an alloy becomes weak and workability will also fall. Therefore, in the Magnesium alloy of this invention, in adding silver, it makes a silver addition into 1.5 - 3.5 % of the weight preferably 0.5 to 4% of the weight.

[0017] The lanthanoids (for example, neodymium, a lanthanum, a cerium, a misch metal) of raising the high temperature strength of a Magnesium alloy is well-known, and neodymium is used for the Magnesium alloy for heatproofs especially recently. Calcium is also an element effective in improvement in the high temperature strength of a Magnesium alloy. When the addition of a lanthanoids and calcium is less than 0.5 % of the weight, the high temperature strength of the alloy is [in / both / the Magnesium alloy of this invention] inadequate. When both the additions of a lanthanoids and calcium are 0.5 - 5 % of the weight, a room temperature and high temperature strength become very high rather than the case where the lanthanoids or calcium of an amount equal to the total quantity is added, namely, the synergistic effect is attained. Moreover, a room temperature and high temperature strength improve further with a comparatively small lanthanoids addition by permuting a part of lanthanoids from calcium, and further, since calcium is a light element, the inclination of the gravity segregation of a lanthanoids is mitigated by this permutation. If the addition of a lanthanoids or calcium exceeds 5 % of the weight, each addition limitation will be arrived at, the amount of crystallization of the intermetallic compound of the grain boundary increases, and an alloy stiffens. Therefore, in the Magnesium alloy of this invention, the addition of calcium is preferably made into 0.5 - 3 % of the weight for the addition of a lanthanoids 0.5 to 5% of the weight one to 4% of the weight 0.5 to 5% of the weight.

[0018] As detailed-ized material of the crystal grain of a Magnesium alloy, conventionally, although it is known by the Mg-aluminum system alloy that manganese of a zirconium is the most effective in Mg system, a Mg-Zn system, and a Mg-Ag system light alloy again, since there is effectiveness also in detailed-ization of cast structure according to concomitant use about a lanthanoids and calcium, in the Magnesium alloy of this invention, the whole quantity or a part of zirconium can be transposed to it from manganese. In the Magnesium alloy of this invention, each addition of the ** zirconium which attains the effectiveness of making an organization detailed and raising reinforcement, and manganese is 1.5 or less % of the weight.

[0019] All of an yttrium, strontium, and a scandium are elements effective in improvement in the high temperature strength of a Magnesium alloy. However, in the Magnesium alloy of this invention, by using together these yttriums, strontium, or a scandium with lanthanoids + calcium, a room temperature and high temperature strength become very high rather than the case where the lanthanoids, the calcium, the yttrium, the strontium, or the scandium of an amount equal to the total quantity is added, namely, the synergistic effect is attained. However, if 5.5 % of the weight of additions of an yttrium, 1.5 % of the weight of additions of strontium, and 10 % of the weight of additions of a scandium are exceeded, each addition limitation will be arrived at, the amount of crystallization of the intermetallic compound of the grain boundary increases, and an alloy stiffens. Therefore, in the Magnesium alloy of this invention, in adding an yttrium, strontium, or a scandium, it makes [the addition of an yttrium] the addition of a scandium into 1 - 5 % of the weight for the addition of strontium 10 or less % of the weight 0.5 to 1% of the weight 1.5 or less % of the weight one to 5% of the weight preferably 5.5 or less % of the weight.

[Example]

The raw material was inserted in and it was made to dissolve in the vacuum melting furnace of examples 1-13 and the example 1 of a comparison - 11 argon ambient atmosphere so that it may become the alloy of the presentation shown in a table 1. In addition, using a misch metal as a lanthanoids, SUS304 material was used as crucible and flux etc. was not used. The molten metal was cast in 25mmx50mmx300mm metal mold, and the casting for a trial was created. Thus, the JIS No. 4 test piece was created from the obtained casting for a trial. In addition, each heat treatment is 500 K or 10 hours. :tension test which carried out the following trials using these test pieces: Measure by elongation =% with the Instron tension tester at the time of measurement-unit =MPa of crosshead

rate 10 mm/min, the measurement temperature 298K and 523K, and tensile strength, and fracture. The measurement result was as being shown in a table 1 (% in a table is elongation at the time of fracture).

[0021]
[A table 1]

[A table 1]									
	1	金 仓	粗质	組 成		<u>298K</u>		<u>523K</u>	
例番号	$\underline{\mathbf{Mm}}$	<u>C a</u>	\underline{Mn}	Mg	その他	引張強度	<u>%</u>	引張強度	<u>%</u>
比較例1	4.0	-	-	残	Zr : 0.7	230	3	120	8
(TK41)		,							
比較例 2	_	4.0	0.5	残	_	235	3	130	6
実施例1	2.0	2.0	0.5	残	-	263	3	145	8
実施例2	4.0	1.0	-	残	Zr: 0.2	262	3	142	7
実施例3	1.0	4.0	0.5	残	-	260	3	145	5
比較例3	5. 5	0.3	-	残	Zr: 0.7	185	1	135	5
比較例4	0. 3	5. 5	0.7	残	-	170	〈1	130	5
実施例4	2.0	2.0	0.5	残	Y: 2.0	292	3	165	6
実施例 5	2.0	2.0	0.5	残	Sr:1.0	285	4	148	7
実施例 6	2.0	2.0	0.5	残	Sc : 2, 0	295	3	166	6
比較例 5	2.0	2.0	0.5	残	Y:6.0	195	1	140	3
比較例6	2.0	-	0.7	残	Al: 4.0	245	3	105	5
(AB42)									
実施例7	1.0	1.0	0.5	残	Al: 4.0	275	3	125	5
実施例8	1.0	1.0	0.5	残	-Al: 4.0	305	3	140	5
					LY:1.0				
比較例7	1.0	1.0	0.5	残	Al: 10.0	280	1	100	3
比較例8	2.0		_	残	┌Zn:4.0	230	3	115	5
(ZT42)					$L_{Zr}: 3.5$			•	
実施例 9	1.0	1.0	0.5	残	Zn:4.0	275	3	135	5
実施例10	1.0	1.0	0.3	残	┌Zn:4.0	290	3	140	5
					_Sr: 0.08				
比較例 9	1.0	1.0	0.5	残	Zn: 9.0	270	1	102	2
比較例10	2.0	_	-	残	$\triangle Ag: 2.5$	240	3	130	5
(QE22)					└Zr : 0.7				
実施例11	1.0	1.0	0.5	残	Ag: 2.5	305	3	150	5
実施例12	1.0	1.0	0.2	残	┌Ag:1.8	295	3	170	5
					LY:1.0				
実施例13	1.0	1.0	0.2	残	_Ag: 2.5	290	4	165	6
					└Sc : 1.0				
比較例11	1.0	1.0	0.2	残	Ag: 5.0	295	1	140	3

[0022] When improvement remarkable about both room temperature reinforcement and high temperature strength is found when equivalent misch metal + calcium permutes a misch metal and an yttrium, strontium, or a scandium is further added to this so that clearly from above-mentioned examples 1-13 and examples 1-11 of a comparison, it is alike about both room temperature reinforcement and high temperature strength, and still more remarkable improvement is found. Although it is the alloying element which raises room temperature reinforcement and high temperature strength as for all of a lanthanoids, calcium, an yttrium, strontium, and a scandium although not solved still clearly about this reason, since that mechanism differs from the class of intermetallic compound which crystallizes and deposits, what is depended on the addition effectiveness attaining a tatami weight and the synergistic effect, and attaining the effectiveness which controls the required element addition itself mutually and suits is conjectured.

[0023] Moreover, also when the zirconium made indispensable in the lanthanoids content Magnesium alloy is transposed to manganese, it turns out that the detailed-ized effectiveness by big and rough-ized private seal **** of the crystalline structure and lanthanoids + calcium is effective. [0024] Furthermore, when each alloying element is added more than a constant rate so that clearly from the examples 1-11 of a comparison, the alloy will stiffen, and some of room temperature reinforcement, high temperature strength, elongation, or all will fall, or the addition effectiveness will be saturated. Detailed-ization of the improvement in on the strength and the organization by dissolution, crystallization, and deposit can be attained on the level from which an intermetallic compound crystallizes the reason slightly, and in addition beyond it, there are too many amounts of crystallization of an intermetallic compound, and it is for embrittling a grain boundary. [0025]

[Effect of the Invention] The Magnesium alloy of this invention is a general-purpose heat-resistant lightweight Magnesium alloy suitable for the automobile engine components with which various kinds of lanthanoids content Magnesium alloys of the high temperature service currently used conventionally are excelled in a room temperature and high temperature strength, and a light weight and thermal resistance are demanded.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200348

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51) Int.Cl.5

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 2 2 C 23/06

審査請求 有 請求項の数6 (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平4-154206

(22)出願日

平成4年(1992)5月22日

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(71)出願人 591082281

メタルゲゼルシャフト アクチエンゲゼル

シャフト

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国 D-60271 フランク フルト・アム・マイン ロイターウェーク

14

(74)代理人 弁理士 山下 穣平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度マグネシウム合金

(57)【要約】

【構成】 (イ) ランタノイド 0. 5~5 重量%、(ロ) カルシウム 0. 5~5 重量%及び(ハ) マンガン 1. 5 重量%以下及びジルコニウム 1. 5 重量%以下の何れか一方又は両方を含有し、(二) 所望によりアルミニウム 1~9. 5 重量%、亜鉛 1~7. 5 重量%及び銀0. 5~4 重量%からなる群から選ばれた何れか 1 種を含有し、(ホ) 更に所望によりイットリウム 5. 5 重量%以下、ストロンチウム 1. 5 重量%以下及びスカンジウム 1 0 重量%以下からなる群から選ばれた少なくとも1 種を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなるマグネシウム合金。

【効果】 本発明のマグネシウム合金は、従来実用されている高温用の各種のランタノイド含有マグネシウム合金よりも室温及び高温強度に優れており、軽量且つ耐熱性が要求される自動車エンジン部品に適した汎用の耐熱性軽量マグネシウム合金である。

1

【特許請求の範囲】

(イ) ランタノイド0.5~5重量%、 【請求項1】 (ロ) カルシウム 0. 5~5 重量%及び(ハ) マンガン 1. 5 重量%以下及びジルコニウム1. 5 重量%以下の 何れか一方又は両方を含有し、残部がマグネシウムと不 可避の不純物からなることを特徴とする室温及び高温強 度に優れたマグネシウム合金。

(イ) アルミニウム1~9.5重量%、 【請求項2】 (ロ) ランタノイド 0. 5~5重量%、(ハ) カルシウ ム0.5~5重量%及び(二)マンガン1.5重量%以 10 下を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物から なることを特徴とする室温及び高温強度に優れたマグネ シウム合金。

【請求項3】 (イ) 亜鉛1~7.5重量%、(ロ)ラ ンタノイド0.5~5重量%、(ハ)カルシウム0.5 ~5 重量%及び(二)マンガン1.5 重量%以下を含有 し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなること を特徴とする室温及び高温強度に優れたマグネシウム合

【請求項4】 (イ) 銀0.5~4重量%、(ロ)ラン 20 タノイド0.5~5重量%、(ハ)カルシウム0.5~ 5重量%及び(二)マンガン1.5重量%以下及びジル コニウム1.5 重量%以下の何れか一方又は両方を含有 し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなること を特徴とする室温及び高温強度に優れたマグネシウム合 �.

【請求項5】 イットリウム5.5 重量%以下、ストロ ンチウム1.5重量%以下及びスカンジウム10重量% 以下からなる群から選ばれた少なくとも1種を更に含有 する請求項1~4の何れかに記載の室温及び高温強度に 30 優れたマグネシウム合金。

【請求項6】 請求項1~5の何れかに記載の合金から なる鋳造及びダイカスト部品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は室温及び高温強度に優れ たマグネシウム合金に関し、より詳しくは自動車エンジ ン部品などの軽量化において要請されている523K程 度までの高温でも十分な強度を有するマグネシウム合金 に関する。

[0002]

【従来の技術】近年地球環境保全の意識の高まりから、 自動車の燃費向上の要請が強まり、自動車用軽量材料の 開発が強く求められようになってきた。

【0003】マグネシウム合金は現在実用化されている 金属材料の中で最も低密度であり、今後の自動車用軽量 材料として強く期待されている。現在、最も一般的に用 いられているマグネシウム合金はMg-Al-Zn-M n系合金 (例えば、A291合金=Mg-9Al-12 n=0. $5\,M\,n$)であり、この合金の鋳造技術等の周辺 50 ムと不可避の不純物からなることを特徴とする。

技術は完成段階にあり、自動車軽量化にあたって先ずこ の合金が検討されている。また、耐熱用マグネシウム合 金としてマグネシウムにランタノイド (Ln) を添加し た合金が開発されている。このような合金としてはMg -Ln-Zr系合金、Mg-Al-Ln-Zr系合金 (特開昭46-6202号公報参照)、Mg-Zn-L n-Zr系合金(特開昭52-92811号公報参 照)、Mg-Ag-Ln-Zr系合金(特開昭51-9 2707号、特開昭51-92708号、特開昭52-101615号の各公報参照) がある。 更に、Mg-Y -Nd-Zr系合金(特開昭57-210946号公報 参照)が開発されている。

2

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の Mg-A1-Zn-Mn系合金は393K以上で強度が 低下し、自動車エンジン部品の中でも耐熱性が要求され る用途には適さない。また、上記の耐熱性Mg-Ln-2 r 系等のLn含有合金においてはLnは重元素である ため溶湯中でLnが下部に偏る傾向があり、それでLn 量をできるだけ抑制する方法、また鋳造組織の微細化の ために必須成分として用いているZrは添加歩留りが不 安定であり、コスト高になることからZrの代替元素を 用いるか添加量を抑制する方法が求められている。更 に、このようなMg-Ln-Zr系等の合金の耐熱性で は不十分であるとして開発された上記のMg-Y-Nd -2r系合金では、高価なYを4重量%以上、Ndを3 重量%以上含有するためコスト的に自動車などの量産用 には使いにくい。

【0005】本発明は、このような従来技術の有する課 題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、耐熱 性と室温強度の両方が要求される自動車エンジン部品用 材料に適した新規な耐熱性高強度マグネシウム合金を提 供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題 を解決するために種々検討を重ねた結果、高温用マグネ シウム合金に添加されているLnに代えてLn+Caを 用いることにより、室温及び高温強度が更に向上し、ま たLnの量を抑制できる上、鋳造組織の微細化にも効果 40 があるので2rの量も抑制できることを見出した。ま た、所望によりY、Sェ及びScからなる群から選ばれ た少なくとも1種を更に添加することにより室温及び高 温強度が更に向上することを見出し、本発明に到達し

【0007】即ち、本発明の室温及び高温強度に優れた マグネシウム合金は、(イ) ランタノイド0.5~5重 量%、(ロ)カルシウム0.5~5重量%及び(ハ)マ ンガン1.5重量%以下及びジルコニウム1.5重量% 以下の何れか一方又は両方を含有し、残部がマグネシウ

3

【0008】また、本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金は、(イ)アルミニウム1~9.5重量%、(ロ)ランタノイド0.5~5重量%、(ハ)カルシウム0.5~5重量%及び(二)マンガン1.5重量%以下を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなることを特徴とする。

【0009】更に、本発明の室温及び高温強度に優れた マグネシウム合金は、(イ)亜鉛 $1 \sim 7$. 5 重量%、 (ロ) ランタノイド 0. $5 \sim 5$ 重量%、(ハ)カルシウ ム0. $5 \sim 5$ 重量%及び(二)マンガン 1. 5 重量%以 10下を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物から なることを特徴とする。 加量の増加と共に合金の耐熱性及び強度が増大するが、 4 重量%で合金強度の増大に対する効果が飽和し、それ 以上添加してもそれ以上の合金強度の増大は認められない。一方、4 重量%を越えて添加すると、合金は脆くない。また加工性も低下することになる。従って、本発明なることを特徴とする。

【0010】更にまた、本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金は、(イ)銀 $0.5\sim4$ 重量%、

(ロ) ランタノイド 0. 5~5重量%、(ハ) カルシウム 0. 5~5重量%及び(二) マンガン 1. 5重量%以下及びジルコニウム 1. 5重量%以下の何れか一方又は両方を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなることを特徴とする。

【0011】本発明の室温及び高温強度に優れたマグネ 20シウム合金は、一層好ましくは、更に、イットリウム 5.5 重量%以下、ストロンチウム1.5 重量%以下及 びスカンジウム10重量%以下からなる群から選ばれた 少なくとも1種を更に含有することができる。

【0012】また本発明は上記の何れかに記載の合金からなる鋳造及びダイカスト部品にも関する。

【0013】マグネシウム合金としてMg系、Mg-A 1系、Mg-Zn系及びMg-Ag系があるが、それぞれの系の合金においてアルミニウム、亜鉛又は銀の添加量は固溶及び析出強化の認められる量としてほぼ確立さ 30れている。

【0014】アルミニウムを添加する場合の本発明のマグネシウム合金においては、アルミニウムはマグネシウムに固溶し、時効硬化性を示し、合金の機械的性質を向上させる。アルミニウムの添加効果はその添加量の増加に伴って増加するが、1重量%未満では不十分であり、また9.5重量%で飽和に達する。更にアルミニウムの添加量が増加するに従って合金の伸びが低下する。従って、本発明のマグネシウム合金においては、アルミニウムを添加する場合には、アルミニウム添加量を1~9.5重量%、好ましくは3~7重量%とする。

【0015】 亜鉛を添加する場合の本発明のマグネシウム合金においては、亜鉛は室温強度の向上に有効な元素である。しかし亜鉛の添加量が1重量%未満の場合にはその合金の室温強度は、Mg-Al系合金の強度に満たず、不十分である。また亜鉛添加量の増加に伴って室温強度は向上するが、その添加効果は亜鉛添加量7.5重量%で飽和に達し、また7.5重量%を越えて添加すると合金の延性が減少することになる。従って、本発明のマグネシウム合金においては、亜鉛を添加する場合に

は、亜鉛添加量を $1\sim7$. 5 重量%、好ましくは $3\sim7$ 重量%とする。

【0016】銀を添加する場合の本発明のマグネシウム合金においては、銀は合金の耐熱性及び強度向上に寄与することが知られている。しかし銀の添加量が0.5重量%未満の場合には、添加効果が達成されない。銀の添加量の増加と共に合金の耐熱性及び強度が増大するが、4重量%で合金強度の増大に対する効果が飽和し、それ以上添加してもそれ以上の合金強度の増大は認められない。一方、4重量%を越えて添加すると、合金は脆くなり、また加工性も低下することになる。従って、本発明のマグネシウム合金においては、銀を添加する場合には、銀の添加量を0.5~4重量%、好ましくは1.5~3.5重量%とする。

【0017】ランタノイド(例えば、ネオジム、ランタ ン、セリウム、ミッシュメタル) はマグネシウム合金の 高温強度を向上させることは公知であり、最近は、特に ネオジムが耐熱用マグネシウム合金に使われている。カ ルシウムもまたマグネシウム合金の高温強度の向上に有 効な元素である。本発明のマグネシウム合金において は、ランタノイド及びカルシウムの添加量が共に0.5 重量%未満の場合にはその合金の高温強度が不十分であ る。ランタノイド及びカルシウムの添加量が共に0.5 ~5 重量%の場合には、その合計量と等しい量のランタ ノイド又はカルシウムを添加した場合よりも室温及び高 温強度が非常に高くなり、即ち相乗効果が達成される。 またランタノイドの一部をカルシウムで置換することに より比較的少ないランタノイド添加量で室温及び高温強 度が更に向上し、更に、カルシウムは軽元素であるので この置換によりランタノイドの重力偏析の傾向が軽減さ れる。ランタノイド又はカルシウムの添加量が5重量% を越えるとそれぞれの添加限界に達し、結晶粒界の金属 間化合物の晶出量が増大して合金が脆化する。従って、 本発明のマグネシウム合金においてはランタノイドの添 加量を0.5~5重量%、好ましくは1~4重量%、カ ルシウムの添加量を0.5~5重量%、好ましくは0. 5~3重量%とする。

【0018】マグネシウム合金の結晶粒の微細化材としては、従来、Mg-A1系合金にはマンガンが、またMg系、Mg-Zn系及びMg-Ag系軽合金にはジルコニウムが最も有効であることが知られているが、本発明のマグネシウム合金においては、ランタノイドとカルシウムとを併用により鋳造組織の微細化にも効果があるので、ジルコニウムの全量又は一部をマンガンで置き換えることができる。本発明のマグネシウム合金においては、組織を微細にし、強度を向上させる効果を達成するるジルコニウム及びマンガンのそれぞれの添加量は1.5重量%以下である。

と合金の延性が減少することになる。従って、本発明の 【0019】イットリウム、ストロンチウム及びスカン マグネシウム合金においては、亜鉛を添加する場合に *50* ジウムは全てマグネシウム合金の高温強度の向上に有効 5

な元素である。しかし本発明のマグネシウム合金におい て、これらのイットリウム、ストロンチウム又はスカン ジウムをランタノイド+カルシウムと併用することによ り、その合計量と等しい量のランタノイド、カルシウ ム、イットリウム、ストロンチウム又はスカンジウムを 添加した場合よりも室温及び高温強度が非常に高くな り、即ち相乗効果が達成される。しかし、イットリウム の添加量5.5重量%、ストロンチウムの添加量1.5 重量%又はスカンジウムの添加量10重量%を越えると 晶出量が増大して合金が脆化する。従って、本発明のマ グネシウム合金においては、イットリウム、ストロンチ ウム又はスカンジウムを添加する場合には、イットリウ ムの添加量を5.5重量%以下、好ましくは1~5重量 %、ストロンチウムの添加量を1.5重量%以下、好ま しくは0.5~1重量%、スカンジウムの添加量を10 重量%以下、好ましくは1~5重量%とする。

[0020]

【実施例】

実施例1~13及び比較例1~11

アルゴン雰囲気の真空溶解炉に、表1に示す組成の合金 となるように原材料を装入し、溶解させた。尚、ランタ ノイドとしてミッシュメタルを用い、坩堝としてSUS 304材を使用し、フラックス等は使用しなかった。そ の溶湯を25m×50m×300mの金型中に鋳込んで 試験用鋳物を作成した。このようにして得た試験用鋳物 からJIS4号試験片を作成した。なお、熱処理はいず それぞれの添加限界に達し、結晶粒界の金属間化合物の 10 れも500K、10時間である。これらの試験片を用い て以下の試験を実施した:

6

引張試験:インストロン引張試験機によりクロスヘッド 速度10mm/min、測定温度298K及び523K、引張 強度の測定単位=MPa、破断時伸び=%で測定。

測定結果は表1に示す通りであった(表中の%は破断時 伸びである)。

[0021]

【表1】

					(0)				70 17
7								8	
	1	合 金		成		2981	<u> </u>	523	<u> </u>
例番号	<u>Mm</u>	<u>C a</u>	<u>Mn</u>	<u>M</u> 8	: その他	引張強度	<u>%</u>	引張強度	<u>%</u>
比較例 1	4.0	_	_	残	Zr: 0.7	230	3	120	8
(TK41)									
比較例 2	-	4.0	0.5	残	-	235	3	130	6
実施例 1	2.0	2.0	0.5	残	_	263	3	145	8
実施例 2	4.0	1.0	_	残	Zr: 0.2	262	3	142	7
実施例3	1.0	4.0	0.5	残	-	260	3	145	5
比較例3	5. 5	0.3	_	残	Zr: 0.7	185	1	135	5
比較例4	0.3	5. 5	0.7	残	_	170	(1	130	5
実施例4	2.0	2.0	0.5	残	Y: 2.0	292	3	165	6
実施例5	2.0	2.0	0.5	残	Sr : 1.0	285	4	148	7
実施例 6	2.0	2.0	0.5	残	Sc : 2.0	295	3	166	6
比較例 5	2.0	2.0	0.5	残	Y:6.0	195	1	140	3
比較例 6	2. 0	_	0.7	残	A1:4.0	245	3	105	5
(AB42)									
実施例 7	1.0	1.0	0.5	残	Al:4.0	275	3	125	5
実施例8	1.0	1.0	0.5	残	[Al: 4.0	305	3	140	5
					LY:1.0				
比較例7	1.0	1.0	0.5	残	Al: 10.0	280	1	100	3
比較例8	2.0	_	_	残	┌Zn:4.0	230	3	115	5
(ZT42)					Lzr: 3.5				
実施例9	1.0	1.0	0.5	残	Zn: 4.0	275	3	135	5
実施例10	1.0	1.0	0.3	残	Zn:4.0	290	3	140	5
					LSr: 0.08				
比較例 9	1.0	1.0	0.5	残	Zn: 9.0	270	1	102	2
比較何10	2.0	-	-	残	_Ag: 2.5	240	3	130	5
(QE22)					Lzr: 0.7				
実施例11	1.0	1.0	0.5	残	Ag: 2.5	305	3	150	5
実施例12	1.0	1.0	0.2	残	Ag: 1.8	295	3	170	5
					LY:1.0				
実施例13	1.0	1.0	0.2	残	_Ag: 2.5	290	4	165	6
					LSc : 1.0				
比較例11	1.0	1.0	0.2	残	Ag: 5.0	295	1	140	3

【0022】上記の実施例1~13及び比較例1~11 から明らかなように、ミッシュメタルを等量のミッシュ メタル+カルシウムで置換した場合に室温強度及び高温 強度の両方について著しい向上が見られ、またこれに更 にイットリウム、ストロンチウム又はスカンジウムを添 に著しい向上が見られる。この理由についてはいまだ明 確には解明されていないが、ランタノイド、カルシウ ム、イットリウム、ストロンチウム及びスカンジウムは 全て室温強度及び高温強度を向上させる添加元素である が、そのメカニズム、特に晶出及び析出する金属間化合 物の種類が異なるため添加効果が畳重し、相乗効果を達 成し、また必要な元素添加量そのものを相互に抑制しあ う効果を達成することによるものと推測される。

【0023】また、ランタノイド含有マグネシウム合金

置き換えた場合にも結晶組織の粗大化認められず、ラン タノイド+カルシウムによる微細化効果が有効であるこ とが分かる。

【0024】更に、比較例1~11から明らかなよう に、各添加元素を一定量以上添加した場合には、その合 加した場合に室温強度及び高温強度の両方についてに更 40 金が脆化して室温強度、高温強度、伸びの幾つか又は全 部が低下するか又は添加効果が飽和することになる。そ の理由は、金属間化合物が僅かに晶出するレベルで固溶 と晶出及び析出による強度向上及び組織の微細化は達成 でき、それ以上の添加では金属間化合物の晶出量が多す ぎ、粒界を脆化させるためである。

[0025]

【発明の効果】本発明のマグネシウム合金は、従来実用 されている髙温用の各種のランタノイド含有マグネシウ ム合金よりも室温及び高温強度に優れており、軽量且つ においては必須とされていたジルコニウムをマンガンに 50 耐熱性が要求される自動車エンジン部品に適した汎用の

【手続補正書】

【提出日】平成4年8月13日

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

[0021]

【表1】

	合金組成					298K		523K	
例番号	$\underline{\mathbf{Mm}}$	<u>C a</u>	$\underline{\mathbf{M}\mathbf{n}}$	Μę	3 その他	引張強度	<u>%</u>	引張強度	<u>%</u>
比較例1	4.0	_	_	残	Zr: 0.7	230	3	120	8
(TK41)									
比較例 2	_	4.0	0.5	残	_ '	235	3	130	6
実施例1	2.0	2.0	0.5	残	_	263	3	145	8
実施例 2	4.0	1.0	_	残	Zr : 0.2	262	3	142	7
実施例3	1.0	4.0	0.5	残	_	260	3	145	5
比較例3	5. 5	0.3	-	残	Zr: 0.7	185	1	135	5
比較例4	0.3	5. 5	0.7	残	_	170	(1	130	5
実施例4	2.0	2.0	0.5	残	Y: 2.0	292	3	165	6
実施例 5	2.0	2.0	0.5	残	Sr : 1.0	285	4	148	7
実施例 6	2.0	2.0	0.5	残	Sc : 2.0	295	3	166	6
比較例 5	2.0	2.0	0.5	残	Y:6.0	195	1	140	3
比較何 6	2. 0	-	0.7	残	Al: 4.0	245	3	105	5
(AE42)									
実施例7	1.0	1.0	0.5	残	Al: 4.0	275	3	125	5
実施例8	1.0	1.0	0.5	残	⊢Al:4.0	305	3	140	5
					- LY:1.0				
比較例7	1.0	1.0	0.5	残	Al: 10.0	280	1	100	3
比較例8	2. 0	_	_	残	┌Zn: 4.0	230	3	115	5
<u>(ZE42)</u>					L2r:3.5				
実施例9	1.0	1.0	0.5	残	Zn: 4.0	275	3	135	5
実施例10	1.0	1.0	0.3	残	rZn:4.0	290	3	140	5
					[∟] Sr : 0. 08	3			
比較例 9	1.0	1.0	0.5	残	Zn: 9.0	270	1	102	2
比較例10	2. 0	_	_	残	[^{Ag} : 2.5	240	3	130	5
(QE22)					└ Zr : 0.7				
実施例11	1.0	1.0	0.5	残	Ag: 2.5	305	3	150	5
実施例12	1.0	1.0	0.2	残	rAg:1.8	295	3	170	5
					└Y:1.0				
実施例13	1.0	1.0	0.2	残	⊢Ag: 2.5	290	4	165	6
					└Sc : 1. 0				
比較例11	1.0	1.0	0.2	残	Ag: 5.0	295	1	140	3

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 耕平

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業 株式会社総合研究所内 (72)発明者 二宮 隆二

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業 株式会社総合研究所内 (72)発明者 ギュンター ナイテ ドイツ連邦共和国 D-6350 パッド ナ ウハイム マイヌスストラッセ 9 (72)発明者 エバハード イー シュミット ドイツ連邦共和国 D-8755 アルゼナウ アイウンターフランクフルト イグラウ ワー ストラッセ 2 E